

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-152342

⑮ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和63年(1988)6月24日

C 07 C 67/36
69/626917-4H
6640-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全 11 頁)

⑭ 発明の名称 含フッ素カルボン酸エステルの製法

⑰ 特 願 昭61-301332

⑱ 出 願 昭61(1986)12月19日

優先権主張 ⑳ 昭61(1986)7月11日㉑ 日本(JP)㉒ 特願 昭61-161915

⑳ 発 明 者 淵 上 高 正 神奈川県相模原市南台1-9-2
 ㉑ 発 明 者 浦 田 尚 男 神奈川県相模原市栄町3-16
 ㉒ 発 明 者 石 井 由 光 神奈川県厚木市酒井2508
 ㉓ 発 明 者 小 幡 好 子 東京都杉並区下高井戸2-10-21
 ㉔ 出 願 人 財団法人 相模中央化学研究所 東京都千代田区丸の内1丁目4番5号

明 細 書

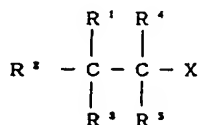
1. 発明の名称

含フッ素カルボン酸エステルの製法

2. 特許請求の範囲

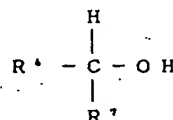
第Ⅷ族遷移金属触媒および塩基の存在下、一般

式

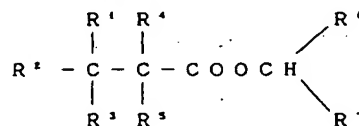


(式中、R¹はフッ素原子あるいはポリフルオロカーボン基であり、R²及びR³は水素原子、フッ素原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基又はアリール基であり、R⁴及びR⁵は水素原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基又はアリール基である。但し、R²とR³、R²とR⁴、R³とR⁵及びR⁴とR⁵は、各々一緒になって環を形成することができる。Xは、ヨウ素原子、臭素原

子又は塩素原子である。)で表わされる含フッ素ハロゲン化アルキルと一酸化炭素および一般式



(式中、R⁴およびR⁷は水素原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基又はアリール基である。但し、R⁴とR⁷は一緒になって環を形成する。)で表わされるアルコールとを反応させることからなる一般式

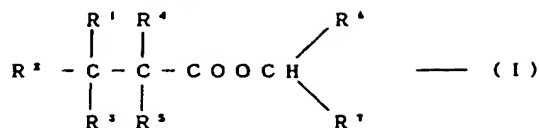


(式中、R¹ないしR⁷は、上記と同じである。)で表わされる含フッ素カルボン酸エステルの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、一般式



(式中、 R^1 はフッ素原子、あるいはポリフルオロカーボン基、であり、 R^2 および R^3 は水素原子、フッ素原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基又はアリール基であり、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は水素原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基又はアリール基である。但し、 R^2 と R^3 、 R^4 と R^5 、 R^6 と R^7 及び R^2 と R^4 、 R^3 と R^5 、 R^6 と R^7 及び R^2 と R^7 は各々一緒になって環を形成することができる。)で表わされる含フッ素カルボン酸エステルの製造方法に関する。

含フッ素カルボン酸類は、優れた安定性、耐薬品性、耐候性、撥水撥油性のため界面活性剤や表

- 3 -

酸化炭素加圧下、トリフルオロプロペンとアルコールを100ないし125℃で30ないし70時間反応させることにより、 α -および β -トリフルオロメチルプロピオン酸エチルの混合物を得る方法(T. Fuchikami, K. Ohishi, and I. Ojima, J. Org. Chem., 48, 3803 (1983))等を挙げることができる。第(1)の方法及び第(2)の方法とも、カルボニル化を受ける炭素原子の位置選択性が悪く、 β -ペルフルオロアルキルプロピオン酸エチルが優先的に生成するものの、 α 置換生成物が得られ、これらの生成物を純粋に単離することは極めて困難である。さらに、いずれの方法も、100気圧以上の一酸化炭素圧が必要であり、安全を保守するための負担は大きい。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明者らは、従来の欠点を克服すべく検討を重ね、単一の、カルボニル化生成物である、含フ

面処理剤に利用されており、また生理活性等を利用するものの合成中間体となるなど多方面で有用な用途を有している。本発明により得られる含フッ素カルボン酸エステルは、例えば上記の性質を有する種々の有用化合物の合成中間体として重要な化合物である。

(従来の技術)

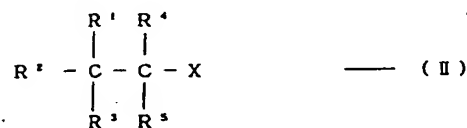
含フッ素カルボン酸エステル誘導体の製造方法としては、含フッ素置換エチレンのReppé法を用いる方法が公知である。例えば、(1)ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム触媒、アルコール性塩化水素存在下、エタノール中、ペルフルオロオクチルエチレンを380気圧の一酸化炭素と140℃で7時間反応させることにより、 α -および β -ペルフルオロオクチルプロピオン酸エチルの混合物を得る方法(Ger. Offen. 2137712)。(2)3級ホスフィン配位子を有する2価パラジウム触媒存在下、110気圧の一

- 4 -

ッ素カルボン酸エステルが得られることを見出し、本発明を完成した。

(問題点を解決するための手段)

本発明の前記一般式(I)で表わされる含フッ素カルボン酸エステルは、第Ⅷ族遷移金属触媒および塩基存在下、一般式



(式中、 R^1 から R^5 は上記と同じであり、Xはヨウ素原子、臭素原子又は塩素原子である。)で表わされる含フッ素ハロゲン化アルキルと一酸化炭素および一般式



(式中、 R^6 および R^7 は上記と同じである。)

で表わされるアルコールとを反応させることによ

り製造することができる。

本発明は、第Ⅵ族遷移金属触媒の存在下に行なうことを必須の条件とする。用いることのできる第Ⅵ族遷移金属触媒としては、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金の金属、金属塩、金属錯化合物、一酸化炭素を配位子とする有機金属錯体、ハロゲン原子を配位子とする有機金属錯体、3級ホスフィン配位子とする有機金属錯体、オレフィン類あるいはアセチレン類を配位子とする有機金属錯体およびこれらの第Ⅵ族遷移金属化合物をシリカゲルあるいはアルミナの担体に担持したものを使用することができる。適当な触媒としては、鉄カルボニル、ルテニウムカルボニル、オスミウムカルボニル、コバルトカルボニル、ロジウムカルボニル、ニッケルカルボニル、塩化鉄、塩化コバルト、塩化ルテニウム、塩化ロジウム、塩化ニッケル、塩化パラジウム、塩化白金、ジク

- 7 -

リス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、テトラリス（トリフェニルホスフィン）白金等を例示することができる。第Ⅵ族遷移金属触媒の使用量は、前記一般式（Ⅱ）で表わされる含フッ素ハロゲン化アルキルに対して1/1000ないし1/5当量の範囲を適宜選択できるが、1/500ないし1/5の範囲が好ましい。

本発明は、塩基の存在下に行なうことを必須の条件とする。塩基としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属の水素化物、水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、カルボン酸塩、アルカリ金属アルコキシド、アルカリ金属アミド等の無機塩基、トリエチルアミン、トリ（イソブチル）アミン、トリ（イソプロピル）アミン、N、N-ジメチルアニリン等の3級アミン、あるいはピリジン、2，6-ルチジン等の芳香族アミン等を例示できる。塩基の使用量は、前記一般式（Ⅱ）で表わされる含フッ素ハロゲン化アルキルに対して1/2ないし

10当量（トリフェニルホスフィン）ニッケル、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、ジクロロ（1，2-ビスジフェニルホスフィノエタン）パラジウム、ジクロロ（1，3-ビスジフェニルホスフィノプロパン）パラジウム、ジクロロ（1，4-ビスジフェニルホスフィノブタン）パラジウム、ジクロロ（1，1'-ビスジフェニルホスフィノフェロセン）パラジウム、ジクロロビス（ジフェニルメチルホスフィン）パラジウム、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）白金、ビス（シクロオクタジエン）ニッケル、ジクロロ（シクロオクタジエン）パラジウム、テトラリス（トリフェニルホスフィン）ニッケル、クロロトリリス（トリフェニルホスフィン）ロジウム、クロロトリリス（トリフェニルホスフィン）イリジウム、クロロカルボニルビス（トリフェニルホスフィン）ロジウム、クロロカルボニルビス（トリフェニルホスフィン）イリジウム、テトラ

- 8 -

5当量の範囲を適宜選択することができる。

本発明の原料である前記一般式（Ⅱ）で表わされる含フッ素ハロゲン化アルキルは、工業的に容易に入手できる化合物であり、例えば、1，1，1-トリフルオロ-2-ヨードエタン、1，1，1-トリフルオロ-2-ブロモエタン、1，1，1-トリフルオロ-2-クロロエタン、1，1，1-トリフルオロ-3-ヨードプロパン、1，1，1-トリフルオロ-3-ブロモプロパン、1，1，1-トリフルオロ-3-クロロプロパン、1-フルオロ-2-ヨードプロパン、1-ペルフルオロエチル-2-ヨードエタン、1-ペルフルオロエチル-2-ブロモエタン、1-ペルフルオロエチル-2-クロロエタン、1-ペルフルオロプロピル-2-ヨードエタン、1-ペルフルオロプロピル-2-ヨードエタン、1-ペルフルオロベンチル-2-ヨードエタン、1-ペルフルオロヘキ

シル-2-ヨードエタン、1-ベルフルオロヘブ
 チル-2-ヨードエタン、1-ベルフルオロオク
 チル-2-ヨードエタン、1-ベルフルオロデシ
 ル-2-ヨードエタン、1-ベルフルオロシクロ
 ヘキシル-2-ヨードエタン、1-ベルフルオブ
 ロビル-2-ブロモエタン、1-ベルフルオロイ
 ソプロビル-2-ブロモエタン、1-ベルフルオ
 ロブチル-2-ブロモエタン、1-ベルフルオロ
 ベンチル-2-ブロモエタン、1-ベルフルオロ
 ヘキシル-2-ブロモエタン、1-ベルフルオロ
 ヘブチル-2-ブロモエタン、1-ベルフルオロ
 オクチル-2-ブロモエタン、1-ベルフルオロ
 デシル-2-ブロモエタン、1-トリフルオロメ
 チル-2-ヨードプロパン、1-ベルフルオロエ
 チル-2-ヨードプロパン、1-ベルフルオロブ
 ロビル-2-ヨードプロパン、1-ベルフルオロ
 ブチル-2-ヨードプロパン、1-ベルフルオロ
 ヘキシル-2-ヨードプロパン、1-ベルフルオ

- 1 1 -

ベルフルオロオクチル-2-ヨードヘキサ、1
 -ベルフルオロオクチル-2-ヨードオクタン、
 1-ベルフルオロヘキシル-2-ヨードオクタ
 ン、1-ベルフルオロオクチル-2-ヨードシク
 ロヘキサン、1-ベルフルオロヘキシル-2-ヨ
 ードシクロペンタン、5-ヨード-6-ベルフル
 オロオクチル-2-ヘキサノン、1-ベルフルオ
 ロブチル-2-ヨード-3-フェニルプロパン、
 1-ベルフルオロヘキシル-2-ヨード-7-オ
 クテン、1-ベルフルオロヘブチル-2-ブromo
 -9-デセン、1-ベルフルオロノニル-2-ク
 ロロ-5-ヘキセン、1-(3-シクロヘキセニ
 ル)-1-ヨードベルフルオロブチルエタン、1
 -ベルフルオロヘキシルメチル-1-ヨードシク
 ロヘキサン、1-ベルフルオロメチルメチル-1
 -ブromoシクロヘキサン、1-ベルフルオロオク
 チルメチル-1-クロロシクロペンタン、1-ベ
 ルフルオロブチルメチル-1-ヨード-4-シク

- 1 3 -

ロヘブチル-2-ヨードプロパン、1-ベルフル
 オロオクチル-2-ヨードプロパン、1-ベルフ
 ルオロデシル-2-ヨードプロパン、1-トリフ
 ルオロメチル-2-ヨードブタン、1-ベルフル
 オロエチル-2-ヨードブタン、1-ベルフルオ
 ロイソプロビル-2-ヨードブタン、1-ベルフ
 ルオロブチル-2-ヨードブタン、1-ベルフル
 オロヘキシル-2-ヨードブタン、1-ベルフル
 オロオクチル-2-ヨードブタン、1-トリフル
 オロメチル-2-ヨードペンタン、1-ベルフル
 オロエチル-2-ヨードペンタン、1-ベルフル
 オロプロビル-2-ヨードペンタン、1-ベルフ
 ルオロブチル-2-ヨードペンタン、1-ベルフ
 ルオロヘキシル-2-ヨードペンタン、1-ベル
 フルオロオクチル-2-ヨードペンタン、1-ベ
 ルフルオロエチル-2-ヨードヘキサン、1-ベ
 ルフルオロブチル-2-ヨードヘキサン、1-ベ
 ルフルオロヘキシル-2-ヨードヘキサン、1-

- 1 2 -

ロオクテン、1-ヨードメチル-1-ベルフルオ
 ロエチルシクロヘキサン、1-ブromoメチル-1
 -ベルフルオロデシルシクロオクタン、1-クロ
 ロメチル-1-トリフルオロメチルシクロペンタ
 ン、1-ベルフルオロオクチル-2-ブromo-3
 -フェニルプロパン、1-ヨード-1-トリフル
 オロメチル-4-フェニル-3-ブropen、1-
 ベルフルオロブチル-2-ヨード-4-メチルヘ
 キサン、1-ベルフルオロヘキシル-2-ヨード
 -4-メチルヘキサン、1-ベルフルオロプロビ
 ル-2-エチル-2-ヨードヘキサン、1-ベル
 フルオロイソプロビル-2-ヨード-2, 4-ジ
 メチルヘキサン、1-ベルフルオロブチル-2-
 ヨード-2-シクロヘキシルエタン、1-トリフ
 ルオロメチル-2-ヨード-2-シクロヘキシル
 エタン、1-ベルフルオロエチル-2-ヨード-
 2-シクロヘキシルエタン、1-ベルフルオロオ
 クチル-2-ヨード-2-シクロヘキシルエタン、

- 1 4 -

1-トリフルオロメチル-2-ヨード-2-シクロペンチルエタン、1-ペルフルオロプロピル-2-ヨード-2-シクロペンチルエタン、1-ペルフルオロヘキシル-2-ヨード-2-シクロペンチルエタン等を例示することができる。

本発明に用いる前記一般式(Ⅲ)で表わされるアルコールの例には、メタノール、エタノール、枝分かれがあっても良い鎖状もしくは環状のプロパノール類、ブタノール類、ペンタノール類及びヘキサノール類、ベンジルアルコール、2-フェニル-1-エタノール、フルフリルアルコール、3-ブテン-1-オール等が含まれる。用いるアルコールの量は、前記一般式(Ⅱ)で表わされる化合物と当量以上であることが好ましく、過剰量用いて希釈剤を兼ねることもできる。

本発明は一酸化炭素雰囲気下に行うものであり、反応に関与しない不活性ガスで希釈してもよい。50気圧以下の一酸化炭素分圧で反応は効率良く

- 15 -

実施例 1



30mlのステンレス製オートクレープに、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(14.4mg, 0.02mmol)、1-ペルフルオロオクチル-2-ヨードエタン(0.288g, 0.50mmol)およびEt₃N(70μl, 0.50mmol)を入れ、CO(30気圧)を封入し、80℃で40時間反応させた。反応混合物をヘキサンで抽出し、水洗後、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより単離精製した結果、1-ペルフルオロオクチル-2-ヨードエタンを14%回収すると共に3-ペルフルオロオクチルプロピオン酸エチルを74%(転化収率86%)の収率で得た。

IR(neat) ν_{C=O} 1745 cm⁻¹.

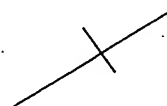
- 17 -

進行するが、所望ならより高い圧力を用いてもさしつかえない。

本発明を実施するにあたって、望むならば反応に関与しない追加溶媒を使用することができる。用いる個々の溶媒は、単一相を形成することができる。あるいは第二液相を形成する溶媒を用いても良い。これらの例としては、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒、アセトニトリル、ジクロロメタン、アセトン、クロロホルム、エーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の極性溶媒等を例示することができる。

反応は、20ないし150℃の温度範囲を適宜選択することができるが、40ないし120℃の温度範囲が好ましい。

以下実施例により、さらに詳細に説明する。



- 16 -

¹H-NMR(CDCl₃, TMS) δ 1.28 (3H, t, J=7Hz), 2.2~2.8 (4H, br), 4.18 (2H, q, J=7Hz).

¹⁹F-NMR(CDCl₃, CFCl₃) δ -81.1 (3F, t, J=10Hz), -115.2 (2F, br), -122.3 (6F, br), -123.2 (2F, br), -123.9 (2F, br), -126.6 (2F, br).

Mass m/e (rel. int) 520 (M⁺, 4), 475 (37), 69 (40), 45 (32), 29 (100).

実施例 2



- 365 -

- 18 -

20 ml のステンレス製オートクレープに
 $C_6F_{13}CH_2CH_2I$ (0.574 g, 1 mmol)、
 $Co_2(CO)_8$ (34 mg, 0.1 mmol)、
 $EtOH$ (3 ml)、 Et_3N (0.127 ml,
 0.9 mmol) を入れ、 CO (50 atm) を封
 入し、100℃で24時間攪拌した。反応混合物
 をエーテルで抽出し、水洗後 $MgSO_4$ で乾燥し
 た。溶媒を減圧下に留去し、残渣をシリカゲルカ
 ラムクロマトグラフィーにより単離精製した結果、
 3-ペルフルオロオクチルプロピオン酸エチルを
 0.286 g (55%) の収量で得た。

実施例 3



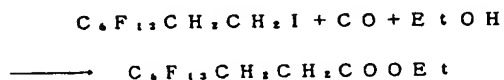
30 ml のステンレス製オートクレープに

- 19 -

- 124.0 (2 F, br), -126.7
 (2 F, br).

Mass m/e (rel. int.) 375
 (97), 327 (5), 131 (7),
 69 (20), 57 (76), 56 (100),
 41 (36).

実施例 4



実施例 3 の iBuOH を $EtOH$ (2 ml) に
 変えた他は、実施例 3 と同様に実験を行なった。
 その結果、3-ペルフルオロヘキシルプロピオン
 酸エチルを0.24 g (57%) の収量で得た。

IR (neat) $\nu_{C=O}$ 1740 cm^{-1} .
 ${}^1H-NMR$ ($CDCl_3$, TMS) δ 1.27

- 21 -

$C_6F_{13}CH_2CH_2I$ (0.268 ml, 1
 mmol), $(Ph_3P)_2PdCl_2$ (35.4
 mg, 0.05 mmol), Et_3N (0.14 ml,
 1 mmol), iBuOH (2 ml) を入れ、
 CO (30 atm) を封入し、100℃で24時
 間反応させた。反応混合物をシリカゲルカラムク
 ロマトグラフィーにより単離精製した結果、3-
 ペルフルオロヘキシルプロピオン酸イソブチルを
 0.19 g (42%) の収量で得た。

IR (neat) $\nu_{C=O}$ 1735 cm^{-1} .

${}^1H-NMR$ ($CDCl_3$, TMS) δ 0.93
 (6 H, d, $J=7$ Hz), 1.97 (1 H,
 sep, $J=7$ Hz), 2.23~2.9 (4 H,
 br), 3.94 (2 H, d, $J=7$ Hz).

${}^{19}F-NMR$ ($CDCl_3$, $CFCI_3$)
 δ -81.5 (3 F, t, $J=10$ Hz),
 -115.2 (2 F, br), -122.4
 (2 F, br), -123.4 (2 F, br).

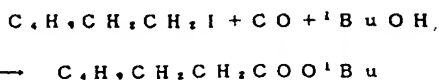
- 20 -

(3 H, t, $J=7$ Hz), 2.1~3.0 (
 4 H, br), 4.2 (2 H, q, $J=$
 7 Hz).

${}^{19}F-NMR$ ($CDCl_3$, $CFCI_3$)
 δ -81.5 (3 F, t, $J=10$ Hz),
 -115.2 (2 F, br), -122.3
 (2 F, br), -123.3 (2 F, br),
 -123.9 (2 F, br), -126.6
 (2 F, br).

Mass m/e (rel. int.) 375
 (78), 123 (14), 77 (16),
 69 (30), 55 (19), 45 (30),
 29 (100).

実施例 5



- 22 -

実施例3の $C_4F_9CH_2CH_2I$ を

$C_4H_9CH_2CH_2I$ (0.192 ml, 1 mmol)

に変えた他は、実施例3と同様に実験を行なった。

その結果、3-ペルフルオロブチルプロピオン酸

イソブチルを0.163 g (47%)の収量で得た。

IR (neat) $\nu_{C=O}$ 1740 cm^{-1} .

1H -NMR ($CDCl_3$, TMS) δ 0.93

(6H, d, $J=7$ Hz), 1.97 (1H,

sept, $J=7$ Hz), 2.22~3.0

(4H, br), 3.93 (2H, d, $J=$

7 Hz).

^{19}F -NMR ($CDCl_3$, $CFCI_3$)

δ -81.8 (3F, t, $J=10$ Hz),

-115.5 (2F, br), -125.0

(2F, br), -126.6 (2F, br).

Mass m/e (rel. int.) 275

(100), 227 (11), 177

(10), 57 (61), 56 (100),

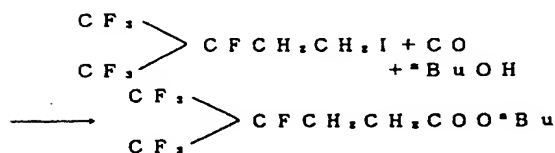
-23-

(61), 227 (8), 117 (8),

69 (9), 57 (41), 56 (100),

41 (31).

実施例 7



実施例3の $C_4F_9CH_2CH_2I$ を

$(CF_3)_2CFCH_2CH_2I$ (0.168 ml, 1

mmol) に、 tBuOH を tBuOH (2 ml)

に変えた他は、実施例3と同様に実験を行なった

結果、3-ペルフルオロイソプロピオン酸ブチル

を0.104 g (35%)の収量で得た。

IR (neat) $\nu_{C=O}$ 1740 cm^{-1} .

1H -NMR ($CDCl_3$, TMS) δ 0.94

(3H, t, $J=7.2$ Hz), 1.1~1.9

-25-

41 (36).

実施例 6

$C_4F_9CH_2CH_2I + CO + ^tBuOH$

$\longrightarrow C_4F_9CH_2CH_2COO^tBu$

実施例5の tBuOH を tBuOH (0.91 ml,

9.9 mmol) 及びヘプタン (0.09 ml) に変

えた他は、実施例5と同様に実験を行なった。そ

の結果、3-ペルフルオロブチルプロピオン酸ブ

チルを0.15 g (44%)の収量で得た。

IR (neat) $\nu_{C=O}$ 1740 cm^{-1} .

1H -NMR ($CDCl_3$, TMS) δ 0.95

(3H, t, $J=7.2$ Hz), 1.13~

2.0 (4H, m), 2.1~2.9 (4H, br),

4.17 (2H, t, $J=7$ Hz).

Mass m/e (rel. int.) 275

-24-

(4H, br), 2.2~2.9 (4H, br),

4.15 (2H, t, $J=7.2$ Hz).

^{19}F -NMR ($CDCl_3$, $CFCI_3$)

δ -77.3 (6F, d, $J=8$ Hz),

-185.7 (1F, m).

Mass m/e (rel. int.) 225

(100), 177 (55), 127

(16), 69 (18), 57 (83),

56 (100), 41 (72).

実施例 8

$CF_3CH_2CH_2I + CO + EtOH$

$\longrightarrow CF_3CH_2CH_2COOEt$

20 mlのステンレス製オートクレーブに、

$(Ph_3P)_2PdCl_2$ (34.7 mg, 0.05 m-

mol)、 $CF_3CH_2CH_2I$ (56 μ l, 0.5

mmol)、Et₃N (70 μl, 0.50 mmol) 及び EtOH (1 ml) を入れ、CO (50 atm) を封入し、120℃で24時間攪拌した。反応混合物をガスクロマトグラフィーにより定量した結果、4, 4, 4-トリフルオロブタン酸エチルが93%の収率で生成していた。

IR (neat) ν_{C=O} 1740 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ 1.27

(3H, t, J = 6.6 Hz), 2.1~2.7

(4H, m), 4.15 (2H, q, J = 6.6

Hz).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, CFCl₃)

δ -67.7 (3F, t, J = 10.5 Hz).

Mass m/e (rel. int.) 170

(M⁺, 1), 143 (15), 125

(100), 45 (15).

- 27 -

(360 μl, 1 mmol)、Et₃N (0.14 ml, 1.0 mmol) 及び EtOH (1 ml) を入れ、CO (30 atm) を封入し、80℃で12時間攪拌した。反応混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより単離精製した結果、2-ブチル-3-ペルフルオロオクチルプロピオン酸エチルを0.43 g (75%) の収量で得た。

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ 0.90

(3H, t, J = 7 Hz), 1.27 (3H,

t, J = 7 Hz), 1.32 (4H, m),

1.58 (1H, m), 1.70 (1H, m),

2.12 (1H, m), 2.68 (1H, m),

2.78 (1H, m), 4.18 (3H, q,

J = 7 Hz).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, CFCl₃)

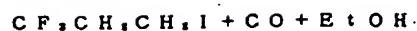
δ -81.3 (3F, t, J = 10 Hz),

-114.0 (2F, br), -122.4

(6F, br), -123.3 (2F, br).

- 29 -

実施例 9



実施例8の(PPh₃)₂PdCl₂を

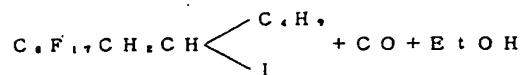
Co₂(CO)₈ (17.1 mg, 0.05 mmol) に、

反応温度を120℃から100℃に変えた他は、

実施例8と同様に実験を行なった。その結果、4,

4, 4-トリフルオロ^γブタン酸エチルを65%の収率で得た。

実施例 10



30 ml のステンレス製オートクレーブに、

(PPh₃)₂PdCl₂ (34.8 mg, 0.05 mmol)、

C₈F₁₇CH₂CH (C₄H₉) I

- 28 -

-124.1 (2F, br), -126.7,

(2F, br).

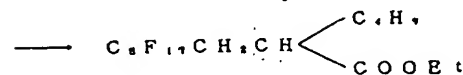
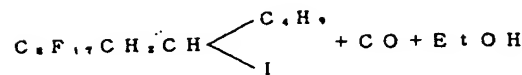
Mass m/e (rel. int.) 576

(M⁺), 520 (34), 101

(45), 73 (47), 55 (27),

43 (100), 29 (62).

実施例 11



実施例10のEtOH (1 ml) をEtOH

(0.6 ml)、ヘプタン (0.4 ml) 混合溶媒に

変えた他は、実施例10と同様に実験を行なった。

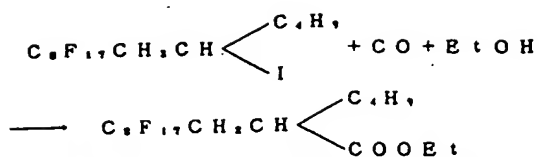
その結果、2-ブチル-3-ペルフルオロオクチル

プロピオン酸エチルを0.423 g (73%) の

収量で得た。

- 30 -

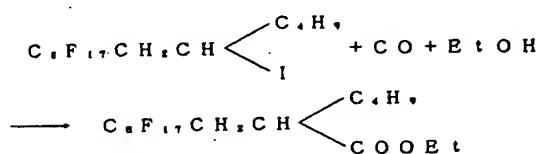
実施例 12



実施例 11 の $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ を

$(\text{dppb})\text{PdCl}_2$ (30.4mg, 0.05 mmol) に変えた他は、実施例 11 と同様に実験を行なった。その結果、2-ブチル-3-ペルフルオロオクチルプロピオン酸エチルを 0.323 g (56%) の収量で得た。

実施例 13

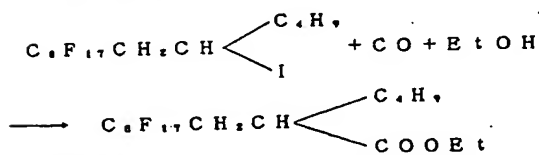


実施例 11 の $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ を

$(\text{dppf})\text{PdCl}_2$ (29.1mg, 0.05 mmol)

- 31 -

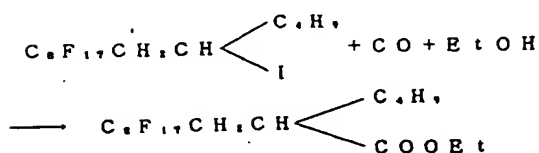
実施例 15



実施例 11 の $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ を

$(\text{dppp})\text{PdCl}_2$ (29.9mg, 0.05 mmol) に変えた他は、実施例 11 と同様に実験を行なった。その結果、2-ブチル-3-ペルフルオロオクチルプロピオン酸エチルを 0.312 g (54%) の収量で得た。

実施例 16



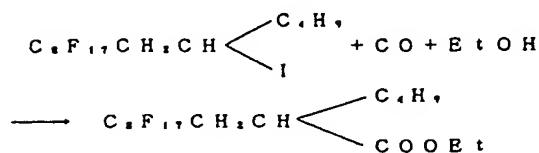
30 ml のステンレス製オートクレープに、

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ (4.1mg, 0.006 mmol)

- 33 -

mol) に変えた他は、実施例 11 と同様に実験を行なった。その結果、2-ブチル-3-ペルフルオロオクチルプロピオン酸エチルを 0.326 g (57%) の収量で得た。

実施例 14



実施例 11 の $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ を

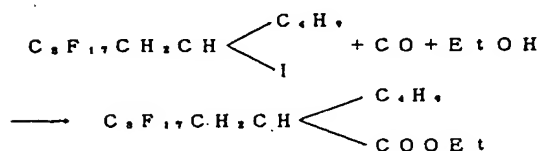
$(\text{dppf})\text{PdCl}_2$ (36.7mg, 0.05 mmol) に変えた他は、実施例 11 と同様に実験を行なった。その結果、2-ブチル-3-ペルフルオロオクチルプロピオン酸エチルを 0.476 g (83%) の収量で得た。



- 32 -

mol)、 K_2CO_3 (36.1mg, 0.26 mmol)、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{I}$ (40 μl)、及び EtOH (0.5 ml) を入れ、CO (10 atm) を封入し、80℃で 12 時間反応させた結果、2-ブチル-3-ペルフルオロオクチルプロピオン酸エチルを 47% の収率で得た。

実施例 17



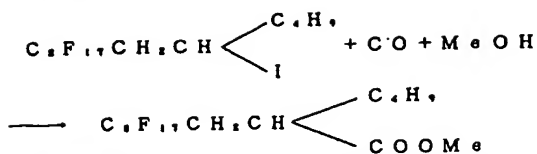
実施例 11 の $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ を、

$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ (46.2mg, 0.05 mmol) に変えた他は、実施例 11 と同様に実験を行なった。その結果、2-ブチル-3-ペルフルオロオクチルプロピオン酸エチルを 0.275 g (48%) の収量で得た。

- 369 -

- 34 -

実施例 18



実施例10のEtOH(1ml)をMeOH(0.4ml)、ヘプタン(0.6ml)に変えた他は、実施例10と同様に実験を行なった。その結果、2-ブチル-3-ペルフルオロオクチルプロピオン酸メチルを0.356g(68%)の収量で得た。

IR(neat) $\nu_{\text{C=O}}$ 1745 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ

0.9(3H, t, $J=7\text{Hz}$), 1.1~1.9

(6H, m), 1.93~3.0(3H, m),

3.75(3H, s).

Mass m/e (rel. int.) 531

(5), 506(33), 101(16),

87(100), 59(43), 43

- 35 -

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , CFCl_3) δ

-81.8(3F, t, $J=10\text{Hz}$),

-114.2(2F, br), -125.1

(2F, br), -126.5(2F, br).

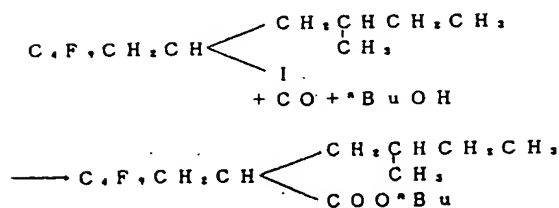
Mass m/e (rel. int.) 359

(10), 333(11), 320(75),

101(85), 73(86), 57

(78), 43(82), 29(100).

実施例 20

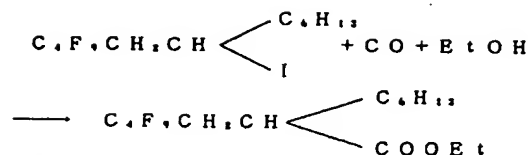


実施例10の $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{I}$ を $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{I})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ (0.507g, 1.14mmol)に、EtOH

- 37 -

(75), 41(28).

実施例 19



実施例10の $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{I}$ を $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{I}$ (0.30ml, 1mmol)に変えた他は、実施例10と同様に実験を行なった。その結果、2-ヘキシル-3-ペルフルオロブチルプロピオン酸エチルを0.22g(54%)の収量で得た。

IR(neat) $\nu_{\text{C=O}}$ 1735 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ

0.9(3H, br), 1.27(13H,

br), 1.9~3.0(3H, m), 4.22

(2H, q, $J=7.2\text{Hz}$).

- 36 -

(1ml)を $t\text{BuOH}$ (2ml)に変え、他は実施例10と同様にして100℃で28時間反応させた。その結果、2-(2-メチルブチル)-3-ペルフルオロブチルプロピオン酸ブチルを0.134g(28%)の収量で得た。

IR(neat) $\nu_{\text{C=O}}$ 1740 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ

0.93(9H, br), 1.1~2.07(9H,

br), 2.1~3.1(3H, m), 4.13

(2H, t, $J=7\text{Hz}$).

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , CFCl_3) δ

-81.8(3F, t, $J=10\text{Hz}$),

-114.1(2F, br), -125.1

(2F, br), -126.5(2F, br).

Mass m/e (rel. int.) 345

(13), 292(20), 73(31),

57(100), 41(56).

- 38 -

